



2000円 2000円 特

(4000円)

許 願

昭和50年10月3日

特許庁長官 斎藤英雄 殿

1. 発明の名称

高純度マルトースの製造方法

2. 発明者

静岡県三島市徳倉2-19-29

岡 田 実 (外1名)

3. 特許出願人

東京都千代田区丸の内3丁目4番1号

日本食品化工株式会社

代表者 下川英二 (外1名)

4. 向代理人

東京都港区芝虎ノ門15, 虎ノ門ビル505号

(8217) 久 高 将 信

明 細 書

1. 発明の名称

高純度マルトースの製造方法

2. 特許請求の範囲

糊化又は液化澱粉に $\beta$ -アミラーゼと $\alpha$ -1,6-グルコシダーゼとを作用させて糖化した後、逆浸透膜又は限外濾過膜を用いてマルトースをオリゴ糖又はデキストリンから分離することを特徴とする高純度マルトースの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は澱粉から高純度のマルトースを製造する方法に関する。更に詳細には、本発明は澱粉を糊化又は液化した後、 $\beta$ -アミラーゼと $\alpha$ -1,6-グルコシダーゼとを作用させて糖化し、次いで糖化液中の主成分であるマルトースを逆浸透膜又は限外濾過膜を用いて残余のオリゴ糖及びデキストリンから分離し、透過液中にパイロゲン物質を含まない、純度の高いマルトースを効率よく

⑪特開昭 52-57344

⑬公開日 昭52.(1977) 5.11

⑭特願昭 50-130345

⑮出願日 昭50.(1975) 10.31

審査請求 未請求 (全5頁)

庁内整理番号

6977 49

⑫日本分類

32 B222

⑬ Int. Cl?

C13K 7/00

C12D 13/02

識別  
記号

製造することを特徴とするマルトースの製造法に関するものである。本発明の目的は澱粉原料から新規の方法によつて効率よく純度の高いマルトースを製造して安価に提供せんとするにある。

従来、半透膜によるマルトースの分離方法として、例えばW.J.ウエーランはワキシ-コーンスターチを $\beta$ -アミラーゼで糖化し、生成したマルトースと $\beta$ -リミットデキストリンとを逆析膜で分離する方法を述べている(メソツズ・インカーボハイドレイト・ケミストリー, IV, p.264 (1964))。又、同じような考え方に基づいてマルトースのみを透過する半透膜を用いて純マルトースを製造する方法も知られており(特開昭48-4,647号公報)。これらの方法によればパイロゲン物質を含有しない高純度のマルトースが得られていた。

しかし、これらの半透膜による方法はいずれも生産効率が極めて低く、実用的な製造方法とは言

い難い。即ち、これらの従来法では例えば分面分離のための透析時間が5〜24時間と長く、又圧力を加えて透析時間の短縮を試みても、目詰りや濃度分極現象のため透過流速が低下して、結局生産効率が低くなる。又、被透過液の5〜60倍位の透析外液を必要とするため、目的とするマルトースは通常1%以下の希薄な溶液となり、大量の液を処理しなければならず、従って濃縮コストが増大する等多くの欠点を有していた。

このような欠点の根本原因については、半透膜によつてマルトースをデキストリンから分面分離するさいに、原料糖液の調整に $\beta$ -アミラーゼと他種のアミラーゼとを併用すると、 $\beta$ -リミットデキストリンの低分子化を促してグルコース又はマルトースに近い重合度のオリゴ糖が生成するため好ましくないと考えられており、この場合は原料糖液の調整にできるだけ純粋の $\beta$ -アミラーゼを用いることが、最終的に純度の高いマルトース

を得るために必要であるというのが一般通念であつた(例えば特開昭48-4,647号公報第2頁右欄上段4〜8行及び第3頁左欄上段12行)。

しかし一方、純粋の $\beta$ -アミラーゼによる $\beta$ -アミロリシスを行つて得られるマルトースと $\beta$ -リミットデキストリンとを主成分とする糖化液を、半透膜で処理すれば透過液中に純度の高いマルトースが得られるが、この場合は液の流速の低下が著しくなり、効率的な生産を維持することは困難となる。この現象は分面する膜面上での溶質の濃度が膜の表面に近いほど濃厚な状態で存在する、所謂濃度分極と呼ばれる現象によるものである。

以上のように、要するに、従来法においては、半透膜による効率的な処理が困難であるため、マルトースの製造コストに占める膜及び膜装置の割合が大となり、これがこの方法の工業的実施の妨げとなつていた。

本発明者等は以上の点を考慮しつつ、半透膜に

よる従来法の欠点を改良する目的で、分離原料としてのマルトースを主成分とする糖化液の調製法や膜の種類について検討した結果、糖化酵素として前記従来の概念では全く考慮されることのなかつた $\beta$ -アミラーゼと $\alpha$ -1,6-グルコシダーゼとを混用して糖化し、且つ逆浸透膜又は限外透過膜を使用して分面分離を行つたところ、分極現象を最小限に抑えると共に生成した低分子のデキストリンを除去することができ、これより純度90〜98%程度のマルトースを従来法に比べて効率よく生産し得ることを見出して、本発明を完成した。

以下に、本発明を更に詳細に説明すると、先ず澱粉を10〜30%濃度の懸濁液とし、これを120℃以上に加熱するか又は液化型の $\alpha$ -アミラーゼを加えて80〜100℃に加熱して、DE5以下の液化液を得る。次いで、この液化液を50〜65℃に速かに冷却し、これに澱粉1%当り約

20〜80単位の $\beta$ -アミラーゼと約5〜30単位の $\alpha$ -1,6-グルコシダーゼとを加えて、pH5.0〜6.5、温度50〜65℃で5〜24時間糖化反応を行つて、マルトース含量60〜80%程度の糖化液を得る。反応の終了した糖化液は加熱して反応を停止させ、次いで直接又はプレコートフィルター、フィルタープレス等の透過装置によつて夾雑物を除去した後、膜による分面に供する。或は活性炭による脱色及びイオン交換樹脂による脱塩等の通常の精製工程を経た後、分面に供してもよい。

膜分面にさいしては、糖化液の濃度を約10〜25%に調整し、半透膜として逆浸透膜又は限外透過膜を用いて分面処理を行うと、透過液中のマルトース純度は対固形分当り90〜98%程度に急増大する。得られる透過液の濃度は約5〜20%であるので、これを常法により精製し、濃縮、乾燥又は結晶化を行うことにより、それぞれ対固

形分当りのマルトース純度90~99%のマルトースシラップ、粉末マルトース又は結晶マルトースを得ることができる。又、これを再結晶を繰り返すことにより、更に純度の高い結晶マルトースを得ることも可能である。

本発明法において、原料澱粉としては馬鈴薯澱粉、甘藷澱粉、タピオカ澱粉、小麦澱粉、コーンスターチ、ワキシコーンスターチ等通常の地下又は地上澱粉が何れも使用できる。 $\beta$ -アミラーゼとしては麦芽、大豆、甘藷、ふすま等の植物又は微生物より得られるものが使用でき、 $\alpha$ -1,6-グルコシダーゼ(プルナーゼ又はイソアミラーゼとも呼ばれる。)としては通常微生物から得られるものを使用する。 $\beta$ -アミラーゼと $\alpha$ -1,6-グルコシダーゼとは糖化又は液化澱粉に同時に作用させてもよく、又別々に作用させてもよい。或は又、糖化時又は糖化終了後に $\alpha$ -アミラーゼを併用することも可能であり、かかる $\alpha$ -アミラ

純度が低下する。又、シュクロース阻止率が上述の上限を越えた逆浸透膜を使用すると、透過液の流量が低下し、同時に透過液中のマルトース濃度が希薄となるため生産効率が低下し、いずれも実用的でない。

限外濾過膜を使用する場合は、分画分子量約20,000以下のものであればよいが、分画分子量が大きいほど透過液中のマルトース純度が低下するので、分画分子量約15,000以下のものを使用するのが効果的である。

膜の形式としては一般に使用されている管状型、スパイラル型、ホローファイバー型、平板型等いずれの形式のものでも使用することができるが、膜の汚染や洗滌効率等を考慮すると、管状型を用いるのが最も実用的で好ましい。

分画処理時の糖化液の濃度は約25%以下であればよいが、10~20%の範囲の濃度が特に好ましい。10%以下では透過液中のマルトースの

濃度が減少するため生産効率が低下し、20%以上では透過液流速の経時的な低下傾向が大となり実用的でない。使用圧力は通常逆浸透又は限外濾過の操作に用いられる圧力でよい。又、処理時の液の温度及びpHは膜が耐えられる範囲であればよく、ただし温度については高い方が透過液流速が大となるので好ましい。

分画分離のさいの通液方法としては循環方式又はワンパス方式のいずれを用いてもよい。又、収率については分画のさいの通液方式によつて或る程度迄自由に調節することが可能であり、循環方式によれば対マルトース90%以上の収率も可能である。しかし一方、マルトースを成る程度除いたデキストリン分の多い濃縮液も糖化製品として利用することができるので、これらを総合的に考慮して最適の収率を決定すればよい。

次に、本発明方法と従来法との比較についての実験結果を示す。先ず25%濃度の馬鈴薯澱粉懸

液度が生産効率が低下し、20%以上では透過液流速の経時的な低下傾向が大となり実用的でない。使用圧力は通常逆浸透又は限外濾過の操作に用いられる圧力でよい。又、処理時の液の温度及びpHは膜が耐えられる範囲であればよく、ただし温度については高い方が透過液流速が大となるので好ましい。

分画分離のさいの通液方法としては循環方式又はワンパス方式のいずれを用いてもよい。又、収率については分画のさいの通液方式によつて或る程度迄自由に調節することが可能であり、循環方式によれば対マルトース90%以上の収率も可能である。しかし一方、マルトースを成る程度除いたデキストリン分の多い濃縮液も糖化製品として利用することができるので、これらを総合的に考慮して最適の収率を決定すればよい。

次に、本発明方法と従来法との比較についての実験結果を示す。先ず25%濃度の馬鈴薯澱粉懸

漸液を液化型の $\alpha$ -アミラーゼにより液化してDE 2.5の液化液を調製し、この液化液を二分し、一方に、従来法により澱粉1g当り40単位の $\beta$ -アミラーゼを作用させて糖化し、マルトース含量62.3%の糖化液を作つた。上記液化液の残半分、に40単位の $\beta$ -アミラーゼと20単位の $\alpha$ -1,6-グルコシダーゼとを加えて糖化し、マルトース含量76.6%の糖化液を得、逕過後濃度15%に調整した。上記二種の糖化液のそれぞれについて、ビスキングセルローズの透析膜(膜面積0.01 $\text{m}^2$ )、限外逕過膜HPA-180(膜面積0.2 $\text{m}^2$ 、分面分子重約15,000、アプロア社製。)及び逆浸透膜AS-215(膜面積0.88 $\text{m}^2$ 、シュークロース阻止率10~20%、アプロア社製。)を用いてマルトースの分面分離を行つた。尚、透析の場合は糖化液50 $\text{ml}$ を500 $\text{ml}$ の透析外液を用いて10時間処理を行つた。限外逕過では圧力2.5 $\text{Kg}/\text{cm}^2$ 、逆浸透では20 $\text{Kg}/\text{cm}^2$ において、それぞれ逕過液

ためには限外逕過膜を使用するのがよいことが分る。

つぎに本発明をさらに実施例によつて説明する。

#### 実施例 1

馬鈴薯澱粉の20%懸濁液に液化型の $\alpha$ -アミラーゼを加えて85~95 $^{\circ}\text{C}$ で常法により液化し、DE2.3の液化液30 $\text{L}$ を得た。これに大豆から抽出した $\beta$ -アミラーゼを澱粉1g当り40単位、エアロバクター エアロゲネスの生産する $\alpha$ -1,6-グルコシダーゼを澱粉1g当り15単位加え、pH6.0、温度55 $^{\circ}\text{C}$ で15時間糖化反応を行つた。反応終了液を加熱し反応を停止させて、マルトース含量対固形分当り74.9%の糖化液を得た。これを濃度10%に希釈して逕過し、その40 $\text{L}$ を分面に用いた。

上記の糖化液を、逆浸透膜AS-215(膜面積0.88 $\text{m}^2$ 、シュークロース阻止率10~20%、アプロア社製。)を装着したベンチスケール逆浸透

5 $\text{L}$ 及び15 $\text{L}$ を得たときの値である。結果は次

表の如くであつた。

糖化酵素	$\beta$ -アミラーゼ			$\beta$ -アミラーゼ + $\alpha$ -1,6-グルコシダーゼ		
	透析膜	限外逕過膜	逆浸透膜	透析膜	限外逕過膜	逆浸透膜
逕過流速 ( $\text{L}/\text{m}^2/\text{hr}$ )	—	124	102	—	281	207
逕過液濃度 (%)	0.04	58	64	0.05	98	102
生産効率 ( $\text{Kg. ds}/\text{m}^2/\text{hr}$ )	0.04	0.72	0.65	0.05	2.75	2.11
マルトース 純度(%)	942	928	958	910	921	956

以上の比較実験の結果より明らかな如く、糖化酵素として $\beta$ -アミラーゼを単独で使した場合逕過流速が小さく、従つて生産効率が劣つてゐる。これに対し、 $\beta$ -アミラーゼと $\alpha$ -1,6-グルコシダーゼを併用した場合は逕過流速が大となり逕過液の濃度も高く、生産効率が著しく改善され、しかもマルトース純度はほとんど変らない。又、マルトース純度の高いものを得るためには逆浸透膜を用いるのが望ましく、生産効率を高める

装置に循環方式により通液し、圧力1.5 $\text{Kg}/\text{cm}^2$ (入口)、温度25~30 $^{\circ}\text{C}$ で分面分離を行つた。濃縮液の濃度は20%以上にならないように水を加えて調整した。1時間30分後に逕過液として濃度9.8%、マルトース純度95.8%の糖液30 $\text{L}$ と、濃縮液として濃度19.7%、マルトース含量56.7%の糖液15 $\text{L}$ とを得た。生産効率は2.23 $\text{Kg}/\text{m}^2/\text{hr}$ であつた。

#### 実施例 2

ワキシコーンスターチの20%懸濁液に液化型 $\alpha$ -アミラーゼを加え常法により液化してDE 0.8の液化液30 $\text{L}$ を得た。これに $\beta$ -アミラーゼを澱粉1g当り60単位添加し、pH5.5、温度55 $^{\circ}\text{C}$ で5時間反応させ、加熱して反応を停止させた後、さらに $\alpha$ -1,6-グルコシダーゼを澱粉1g当り20単位添加し、pH6.0、温度50 $^{\circ}\text{C}$ で5時間反応させた。反応終了液を加熱して反応を停止させ、濃度を15%に希釈して逕過を行い、

その50ℓを分面に用いた。マルトース含量は対固形分当り65.2%であつた。

上記の糖化液を、逆浸透膜AS-230(膜面積0.88㎡、シユークロース阻止率20~40%、アブコア社製。)を用いて、実施例1と同様に分面分離を行い、1時間30分後に濃度11.2%、マルトース純度96.1%の透過液23.6ℓと、濃度18.3%、マルトース含量48.5%の濃縮液26.5ℓを得た。生産効率は2.00kg/㎡/hrであり、これはβ-アミラーゼのみを用いて糖化した原料を同様の条件で分面した場合の生産効率0.65kg/㎡/hrの約3倍であつた。

#### 実施例 3

ワキシ-コーンスターチの15%懸濁液に液化型のα-アミラーゼを加えて常法により液化してDE07の液化液50ℓを得た。これにβ-アミラーゼ及びα-1,6-グルコシダーゼを澱粉1g当りそれぞれ50単位及び10単位添加し、pH6.0、

温度55℃で5時間糖化反応を行い、対固形分当りのマルトース含量72.6%の糖化液を得た。この糖液を加熱して反応を停止させたのち冷却し、その40ℓを、限外濾過膜HFD-180(膜面積0.2㎡、分面分子量約15,000、アブコア社製。)を装着したベンチスケールの限外濾過装置により、圧力2.5kg/cm<sup>2</sup>、温度40~50℃で分面を行つた。5時間後に濃度10.8%、マルトース純度91.6%の透過液23ℓと、濃度20.1%、マルトース含量58.5%の濃縮液16.8ℓとを得た。生産効率は2.48kg/㎡/hrであつた。

特許出願人 日本食品化工株式会社  
外 一 名

代理人 久 高 将 信

#### 5. 添付書類の目録

(1) 願 書 副 本	1 通
(2) 明 細 書	1 通
(3) 委 任 状	2 通
(4) 図 面	1 通

#### 6. 前記以外の発明者及び特許出願人

##### 発 明 者

静岡県静岡市中島462-2,  
中島団地S-2号棟304号

貝 沼 征 四 郎

##### 特許出願人

エイトクシペニシク ボアケフネテボウ  
東京都港区芝西久保明舟町25番地

ダイメイカクシシ ショクヒンカンギョウ  
財団法人 食品産業センター

代表者 石 田 剛

**[JP7757344]**

**High purity maltose sepn. - from starch enzymic hydrolysis prods. using semipermeable membrane**

**Patent Assignee: JAPAN MAIZE PROD CO LTD; SHOKUKIN SANGYO CEN**

Patent Family							
Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
JP 52057344	A	19770511				197725	B
JP 81028156	B	19810630				198130	

**Priority Applications (Number Kind Date): JP 75130345 A ( 19751031)**

**Abstract:**

JP 52057344 A

High purity maltose can be prepared efficiently from starch materials by saccharifying alpha-1,6-glucosidase and beta-amylase and sepg. maltose from oligosacchamides and dextrin using semipermeable membranes. By using alpha-1, 6-glucosidase with beta-amylase for saccharification, the sepn. is simple giving prod. of 90-98% purity in high yields.

The membranes for reverse osmosis having 5-50% glucose permeability can be used for sepn. of cpds. of m.w. <20000.

Derwent World Patents Index

© 2004 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 1823421